

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297561
 (43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl H01G 4/12
 H01G 4/12

(21)Application number : 10-097721

(71)Applicant : NEC CORP
 TOKIN CERAMICS CORP

(22)Date of filing : 09.04.1998

(72)Inventor : MORI TORU
 OCHI ATSUSHI
 HORIGUCHI TADAHIKO
 ITO SHINJI

(54) MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR USING COMPLEX PEROVSKITE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer ceramic capacitor for realizing downsizing and high-capacity by reducing the thickness of dielectrical layers using a relaxer and whose reliability will not be reduced, even if crystal grains of dielectric ceramics are grown adequately during firing.

SOLUTION: A complex perovskite compound express as ABO_3 containing W ions at its B site and having 0.975 or more and less than 1.0 for the ratio of A site ions to B site ions comprises constituting material for a dielectric layer. A multilayer ceramic capacitor has a structure alternately laminating dielectric layers and internal electrodes. For the thickness of the dielectric layer is 1 μm or more and less than 9 μm , the average particle size of the crystal grains comprising the dielectric layer is equal to the thickness of the dielectric layer or exceed it by more than 3 μm .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998.2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297561

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.^{*}

H 01 G 4/12

識別記号

3 4 9

3 5 8

F I

H 01 G 4/12

3 4 9

3 5 8

審査請求 有 請求項の数6 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-97721

(22) 出願日

平成10年(1998)4月9日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000239736

トーキンセラミックス株式会社

兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地

(72) 発明者 森 透

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 越智 篤

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合ペロブスサイト化合物を用いた積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 リラクサを用いて誘電体層の薄膜化を行って積層セラミックコンデンサの小型高容量化を図り、かつ焼成中に十分誘電体セラミックスの結晶粒子を成長させても信頼性が低下しないような積層セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】 $A_2B_2O_5$ で表わされる複合ペロブスサイト化合物のBサイトにWイオンを含み、かつAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/Bが0.975以上1.0未満である複合ペロブスサイト化合物を誘電体層の構成材料とし、該誘電体層と内部電極が交互に積層された構造を有し、かつ該誘電体層の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $9\text{ }\mu\text{m}$ 未満である積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が誘電体層の厚さと等しいか、ないしは $3\text{ }\mu\text{m}$ を越えることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ABO_3 で表わされる複合ペロブスカイト化合物のBサイトにWイオンを含み、かつAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/Bが0.975以上1.0未満である複合ペロブスカイト化合物を誘電体層の構成材料とし、該誘電体層と内部電極が交互に積層された構造を有し、かつ該誘電体層の厚さが $1\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 未満である積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が誘電体層の厚さと等しいか、ないしは $3\mu\text{m}$ を越えることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】 前記複合ペロブスカイト化合物のAサイトにPbイオンを95%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】 前記複合ペロブスカイト化合物のBサイトにMgイオン、Znイオンの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】 前記 ABO_3 で表わされる複合ペロブスカイト化合物に対して、Mnイオンとして1mo1%以下の、MnOもしくは他のマンガン化合物を添加したものを誘電体層の構成材料とすることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】 前記内部電極が銀パラジウム合金であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 前記銀パラジウム合金における銀の比率が50%以上90%以下であることを特徴とする請求項5に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は 1000°C 以下の低温で焼結する積層セラミックコンデンサに関する。特に誘電体層の一層当たりの厚さが $9\mu\text{m}$ を下回るにも関わらず高い信頼性、および高い比誘電率を有する高誘電率系積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサには BaTiO_3 あるいは PbTiO_3 を主体とした、ペロブスカイト構造を有する誘電体材料が広く用いられている。近年、積層セラミックコンデンサの小型高容量化が急速に進んでいるが、その手段としては誘電体層を薄くする、または誘電体の比誘電率を高くすることが有効である。特に誘電体層を薄くすることは積層セラミックコンデンサの小型化にも貢献するため特に有効である。誘電体層を薄くするためには、焼結後の誘電体セラミックの結晶粒子が緻密かつ十分に粒径が小さいことが必要とされている。

【0003】一般に BaTiO_3 ベースの誘電体の焼結

には $1300^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ という高温が必要であるのに対して、リラクサは 1000°C 以下で焼結することから銀リッチの銀パラジウム合金を内部電極に使えるため、コスト的にメリットが非常に高い。また、 BaTiO_3 ベースの誘電体は JIS 規格の X7R 特性 ($-55^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ で 20°C を基準とした容量変化率が $\pm 15\%$ 以内) を満たすもので比誘電率は約 $2000 \sim 3000$ 、Y5V 特性 ($-30^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ で容量変化率が $+2.2\% \sim -8.2\%$) を満たすもので $12000 \sim 15000$ 程度である。それに対してリラクサでは Y5V 特性を満たすもので比誘電率が 20000 以上のものが数多く報告されている。したがって積層セラミックコンデンサの高容量化のためには比誘電率の面からもリラクサは好みといえる。

【0004】しかし BaTiO_3 ベースの誘電体材料を用いた場合、誘電体層の厚さは $5\mu\text{m}$ を下回るものも開発されているが、Pbを含む複合ペロブスカイト化合物(以下リラクサと称す)を誘電体材料として用いた場合、誘電体層の厚さが数十 μm の積層セラミックコンデンサでは結晶の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上のものもある。しかし誘電体層の厚さの薄い方は $7\mu\text{m}$ までのものしか報告されていない(例えば Proceedings of IEMT/IMC '97 Symposium, pp378)。なお、その場合でも結晶粒子の粒径は約 $2\mu\text{m}$ である。

【0005】リラクサが薄い誘電体層の積層セラミックコンデンサに不向きとされているのは、一般にリラクサはセラミック粉末が焼結して緻密化すると同時に著しい粒成長を伴って比誘電率が高くなるが、その一方で機械的強度が下がり、結果として信頼性が得られなくなることに起因する。粒成長の弊害への対処として、例えば機械的強度を高めるために、特開平8-198675号公報にあるように焼結後のセラミックの平均粒径を $2 \sim 5\mu\text{m}$ で最大粒径と最小粒径の比が $4 \sim 6$ になるように調整することが開示されている。また、特開平5-190376号公報には絶縁耐圧の劣化を避けるためにリラクサの焼結体の平均粒径を $3\mu\text{m}$ 以下にすることが開示されている。粒成長を促進するにはリラクサの A/B サイトの比率を 1.0 以上にすることが効果的である。しかしこの場合信頼性の確保が難しい。

【0006】一方、粒成長を抑制するにはリラクサの A/B サイトの比率を 1 未満にすることが効果的であるが、その場合比誘電率が犠牲になる場合が多い。その極端なケースとして、リラクサを薄膜コンデンサに応用する技術が挙げられる。例えば特開平7-183165号公報にあるようにDRAM のセルに適用する技術が開示されているが、この場合粒径は数十 nm から数百 nm 程度であり、比誘電率はせいぜい 200 程度であり、本来の高い誘電率が得られない。したがってリラクサを誘電体に用いた場合、比誘電率を十分に高くなるように結晶粒子を成長させ、かつ誘電体層が十分に薄い積層セラミ

ックコンデンサは実現していなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】高い比誘電率が得られかつ1000°C以下の低温焼結が可能なリラクサを、十分にその結晶粒子を成長させて積層セラミックコンデンサに適用することは、積層セラミックコンデンサの小型高容量化および低コスト化のために有効である。しかしリラクサは焼成中に粒成長させると信頼性の面から誘電体の薄層化には向かないという問題点がある。

【0008】そこで本発明の目的は、リラクサを用いて誘電体層の薄膜化を行って積層セラミックコンデンサの小型高容量化を図り、かつ焼成中に十分誘電体セラミックスの結晶粒子を成長させても信頼性が低下しないような積層セラミックコンデンサを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を満たすために、本発明では、 ABO_3 で表わされる複合ペロブスカイト化合物のBサイトにWイオンを含み、かつAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/Bが0.975以上1.0未満である複合ペロブスカイト化合物を誘電体層の構成材料とし、該誘電体層と内部電極が交互に積層された構造を有し、かつ該誘電体層の厚さが1μm以上9μm未満である積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が誘電体層の厚さと等しいか、ないしは3μmを越えることを特徴としている。

【0010】さらに上記複合ペロブスカイト化合物のAサイトにPbイオンを95%以上含有するもの、および/またはBサイトにMgイオン、Znイオンの少なくとも1種を含むものを積層セラミックコンデンサに用いることを特徴としている。また、これらの複合ペロブスカイト化合物 ABO_3 に対して、Mnイオンとして1mo1%以下の、MnOもしくは他のマンガン化合物を添加したものを誘電体層の構成材料とすることを特徴としている。また、これらの積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極が銀パラジウム合金であることを特徴としており、さらにまた該銀パラジウム合金における銀の比率が50%以上90%以下であることを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、リラクサすなわち ABO_3 で表わされる複合ペロブスカイト化合物のAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/B ≥ 1 では焼結が促進されてより低温で焼結できるようになる反面、焼結体の粒界に第二相が残留しやすく信頼性を悪くする原因となる。一方A/B<1では粒界に第二相が残留しにくくなるが、Aサイトの不足率が大きくなると焼結が阻害され低温焼結の特徴が生かせなくなる。その影響を極力抑えうる限界が不足率2.5%、すなわちA/B=0.975である。

【0012】誘電体層の厚さに関しては、リラクサを用いた積層セラミックコンデンサにおいて誘電体層間の厚さが7μm、結晶粒径が約2μmという公知例があるので、誘電体層一層に3個の結晶粒子が存在すれば、信頼性は確保できるといえる。したがって結晶粒径の下限を3μmとすると有効誘電体層の厚さが9μm以上であれば、粒成長をさせても公知例から信頼性が確保できることが推定される。

【0013】有効誘電体層の厚さが9μmを下回る積層セラミックコンデンサにおいては、従来技術にあるようにセラミックスの平均粒径が3μm以下では誘電体層一層当たりに三個以上の結晶粒子が存在する。しかし平均粒径が3μmを越えると誘電体層一層当たりの結晶粒子の数が場所によってはそれ以下になるため、結晶粒子の粒界相、いわゆる第二層の存在の有無が信頼性に大きな影響を及ぼす。すなわちリラクサのAサイトのBサイトに対する存在比が本発明の比率に限定される。一方誘電体層の厚さが3μmを下回ると、一層当たり結晶粒子が一個しか存在しなくても平均粒径は3μm以下になる。

20 その場合においても誘電体の比誘電率をできるだけ大きくしようとすれば一層当たり結晶粒子一個が望ましいが、やはり本発明のA/Bサイト比率を満たすことが必要である。なお、誘電体層一層の厚さが1μm以下になるとたとえ一層当たり結晶粒子一個でも結晶粒径が1μm以下になって比誘電率が低くなるので有益とはいえない。

【0014】以上述べた理由により、本発明の積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体層の厚さは1μm以上9μm未満、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径は誘電体層の厚さと等しいか、ないしは3μmを越えることをその構成要件とするものである。

【0015】本発明における ABO_3 で表わされる複合ペロブスカイト化合物のAサイトは、Pbイオンが主であることが好ましいが、一部Ba、SrまたはCaイオンで置換されても同様の効果が得られる。しかしその置換比率が5%を越えると焼結が阻害され低温焼結の特徴が得られにくくなる。したがって、複合ペロブスカイト化合物のAサイトにPbイオンを95%以上含有するのが好適である。また、複合ペロブスカイト化合物には数多くの組み合わせがあり得るが、1000°C以下で焼結させるためにはBサイトの主成分組成にWイオンを含む必要があり、更にMgイオン、Znイオンの少なくとも1種を含むことが望ましい。またZnイオンと共にNbイオンを含むものも同様に使用できる。具体的にいえば、本発明で用いる ABO_3 で表わされる複合ペロブスカイト化合物の好適な例は、 $\text{Pb}(\text{Zn1/2W1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg1/2W1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn1/3Nb2/3})\text{O}_3$ 等である。これらを含まないものは焼結温度が1000°Cないし1000°Cを越える

40 ため、効果は認められるものあまり望ましくない。ま

た、積層セラミックコンデンサ用の誘電体材料には通常 Mnが添加されるが、Mnの添加量がMnとして1mo 1%を越えると焼結が阻害されるので問題がある。したがって、本発明においては、 ABO_3 で表わされる複合ペロブスカイト化合物に対して、Mnイオンとして1mo 1%以下の、MnOもしくは他のマンガン化合物を添加したものを誘電体層の構成材料とするのが好ましい。

【0016】また、リラクサを用いた積層セラミックコンデンサには内部電極に銀パラジウム合金が使われることがほとんどであるが、該合金におけるAgの比率が90%を越えると融点が1000°C以下になるため好ましくない。一方Pdの比率を増加させると信頼性は向上するもののコストアップにもつながるので、Pdの比率は50%未満であることが望ましい。

【0017】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例を用いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでない。

【0018】実施例1

誘電体材料に用いるリラクサ主成分組成を30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-30Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-40PbTiO₃とし、副成分としてPb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃を主成分1mo 1に対して1.0mo 1%添加した。さらに主成分1mo 1に対してPbOを1.0mo 1%減じた組成を選んだ。誘電体粉末は通常の酸化物法によって合成した。すなわち、各成分の酸化物(PbO、MgO、WO₃、NiO、Nb₂O₅、TiO₂、MnCO₃)を所定の比率になるように秤量し鉛芯樹脂ボールと樹脂ポットで水を媒体として72時間混合し、渾過、乾燥を経て750~800°Cで仮焼した後再び前記ボールミルで72時間粉碎し、乾燥させることによって誘電体粉末を得た。誘電体粉末の粒径はグリーンシートの薄層化のために0.3μm以下が望ましい。得られた誘電体粉末を有機バインダと共に有機溶媒中に分散させてスラリーを作製し、キャリアフィルムの上にドクターブレード法で8μmの厚さのセラミックグリーンシートを作製した。グリーンシート上に内部電極として銀パラジウムペーストをスクリーン印刷法で印刷し、乾燥後グリーンシートをキャリアフィル

ムから剥離し、切断、積層、熱圧着した後に所定のチップの形状に切断して積層セラミックコンデンサの生積層体を得た。用いた内部電極の銀パラジウム比は銀75%パラジウム25%、内部電極を印刷したシートの積層数は80枚とした。生積層体を450°C~500°Cでバイオニアを分解した後900°C~1000°Cで焼成した。焼成したチップコンデンサの両端に銀ペーストを焼き付けることによって端子電極を形成し積層セラミックコンデンサを作製した。

- 10 【0019】作製した積層セラミックコンデンサの破断面の走査電子顕微鏡(SEM)による2次電子像から焼結体の結晶粒子の平均粒径を図1に示した方法で求めた。すなわち写真上に結晶粒子のみを横切るように長さLの直線を引き、その直線が横切る結晶粒子数をnとしたときのL/nを平均粒径Dとした。作製した積層セラミックコンデンサの平均粒径と比誘電率と焼成温度との関係を図2に、平均粒径と絶縁抵抗と焼成温度との関係を図3に、平均粒径と絶縁破壊電圧(10Pの平均値)と焼成温度との関係を図4に、信頼性評価試験における絶縁抵抗の累積不良数のデータを表1にそれぞれ示した。比誘電率は、LCRメータを用いて1kHz~1Vrmsの交流を印加して測定した静電容量から計算によって求めた。計算式は以下の通りである。

$$\varepsilon = C_d / \varepsilon_0 S (n - 1)$$

ここで ε は比誘電率、 ε_0 は真空中での誘電率、dは誘電体の有効層の厚み、Sは内部電極の有効重なり面積、nは内部電極が形成されている誘電体の層数を示す。

d、Sは試料の断面観察によって求めた。

- 30 【0020】絶縁抵抗は10VDCを印加後60秒後のリーキ電流値から計算で求めた。絶縁破壊電圧は印加電圧を20V/秒で昇圧し、コンデンサに1mAの電流が流れた時の電圧値を絶縁破壊電圧とした。信頼性評価試験は125°Cで定格電圧×2の電圧を印加したとき、および85°C-85~95%RH%の高温高湿下で定格電圧×1の電圧を印加したときの絶縁抵抗の経時変化を測定することによって調べた。本実施例においては定格電圧を10Vとした。

【0021】

【表1】

| | | 100H | 250H | 500H | 750H | 1000H | 2000H | 3000H |
|-----------------------------------|--------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 高温負荷試験 125 °C 20 DCV | 880 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 900 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 920 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 940 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 960 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 980 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| 耐温負荷試験 85°C 10 DCV 85~95RE% | 880 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 1/20 |
| | 900 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 920 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 940 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 960 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 980 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |

実施例2

誘電体材料に用いるリラクサ主成分組成を 50 Pb (Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ - 20 Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - 30 PbTiO₃ とし、副成分として Pb (Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ を主成分 1 mol に対し て 0.5 mol 1% 添加し、さらに主成分 1 mol に対して PbO を 2.5 mol 1% 減じた組成を用いた。誘電体粉末、積層セラミックコンデンサは実施例1に示した方法に従って作製した。積層セラミックコンデンサの平均*

* 粒径および比誘電率と焼成温度との関係を図5に、平均粒径と絶縁抵抗と焼成温度との関係を図6に、平均粒径と絶縁破壊電圧と焼成温度との関係を図7に、信頼性評価試験における絶縁抵抗の累積不良数のデータを表2にそれぞれ示した。各特性の測定方法は実施例1に示した方法に従った。

【0022】

【表2】

| | | 100H | 250H | 500H | 750H | 1000H | 2000H | 3000H |
|-----------------------------------|--------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 高温負荷試験 125 °C 20 DCV | 860 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 1/50 | 1/50 | 2/50 |
| | 880 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 900 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 920 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 940 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 960 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| 耐温負荷試験 85°C 10 DCV 85~95RE% | 860 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 2/20 | 2/20 |
| | 880 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 900 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 920 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 940 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 960 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |
| | 980 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 0/20 |

比較例1

誘電体材料に用いるリラクサ主成分組成を 30 Pb (Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ - 30 Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - 40 PbTiO₃ とし、副成分として Pb (Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ を主成分 1 mol に対し

※て 1.0 mol 1% 添加した。実施例1とは異なり、PbO は B サイトイオンの総数に対して化学量論量とした。誘電体粉末、積層セラミックコンデンサは実施例1に示した方法に従って作製した。積層セラミックコンデンサの平均粒径および比誘電率と焼成温度との関係を図8

に、平均粒径および絶縁抵抗と焼成温度との関係を図9
に、平均粒径および絶縁破壊電圧と焼成温度との関係を
図10に、信頼性評価試験における絶縁抵抗の累積不良
数のデータを表3にそれぞれ示した。各特性の測定方法*

*は実施例1に示した方法に従った。

【0023】

【表3】

| | | 100H | 250H | 500H | 750H | 1000H | 2000H | 3000H |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 高温負荷試験 125 °C 20 DCV | 880 °C | 0/50 | 0/50 | 1/50 | 1/50 | 2/50 | 2/50 | 2/50 |
| | 900 °C | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 1/50 | 1/50 |
| | 920 °C | 0/50 | 2/50 | 5/50 | 6/50 | 15/50 | 18/50 | 32/50 |
| | 940 °C | 0/50 | 3/50 | 12/50 | 18/50 | 35/50 | 50/50 | |
| | 960 °C | 34/50 | 50/50 | | | | | |
| | 980 °C | 50/50 | | | | | | |
| 耐温負荷試験 85°C 10 DCV 85~95RB% | 880 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 1/20 | 1/20 | 2/20 | 2/20 |
| | 900 °C | 0/20 | 0/20 | 0/20 | 1/20 | 1/20 | 1/20 | |
| | 920 °C | 0/20 | 1/20 | 1/20 | 2/20 | 4/20 | 6/20 | |
| | 940 °C | 2/20 | 2/20 | 3/20 | 4/20 | 5/20 | 5/20 | 7/20 |
| | 960 °C | 5/20 | 8/20 | 13/20 | 15/20 | 20/20 | | |
| | 980 °C | 12/20 | 20/20 | | | | | |

【0024】

【発明の効果】本発明が、電気的特性（比誘電率、絶縁抵抗）、破壊電圧、高温負荷特性、耐温負荷特性に及ぼす信頼性評価に及ぼす効果は、実施例と比較例を見れば明らかである。すなわち、WあるいはWとZnを含む組成系では、PbOを減らした組成を誘電体に用いても900°C前後の焼成で十分に比誘電率が高くなる。結晶の平均粒径が大きくなると比誘電率が大きくなるという傾向は実施例、比較例いずれにおいても見られるが比誘電率が15000を上回るには焼結体結晶の平均粒径が3μmを越える必要があるといえる。平均粒径が3μmを越えても、実施例においては絶縁抵抗、破壊電圧の低下は特に見られない。また高温負荷試験、耐温負荷試験においても故障による絶縁抵抗の低下はほとんど見られない。880°C、ないし860°C焼成で不良が発生しているがこれは焼成温度が低いために焼結が若干不十分であるためと考えられる。

【0025】それに対して比較例においては、平均粒径が3μmを越えるまで焼成すると比誘電率は高くなるが絶縁抵抗、破壊電圧は低下し、特に高温負荷試験、耐温負荷試験においては焼成温度が高くなるにしたがって故障による絶縁抵抗不良の累積数が著しく増加する。

【0026】このように実施例に示した組成以外でも焼成温度は多少高くなるものの実施例に示した結果と同様の傾向が得られる。また、組成比によって比誘電率は大きく変わるが、誘電体本来の比誘電率を得るにはやはり、結晶の平均粒径を3μm以上にすることが望ましい。

※【図面の簡単な説明】

【図1】積層セラミックコンデンサの断面写真から結晶粒子の平均粒径を求める方法の模式図。

【図2】実施例1における積層セラミックコンデンサの静電容量から計算で求めた比誘電率の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図3】実施例1における積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

30 【図4】実施例1における積層セラミックコンデンサの破壊電圧(BDV)の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図5】実施例2における積層セラミックコンデンサの静電容量から計算で求めた比誘電率の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図6】実施例2における積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

40 【図7】実施例2における積層セラミックコンデンサの破壊電圧(BDV)の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

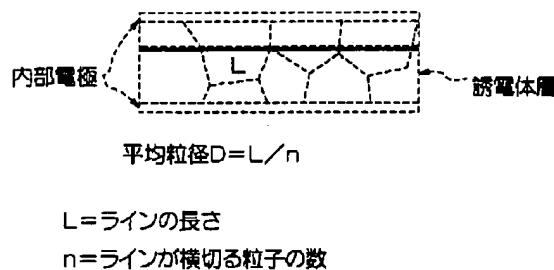
【図8】比較例1における積層セラミックコンデンサの静電容量から計算で求めた比誘電率の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図9】比較例1における積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

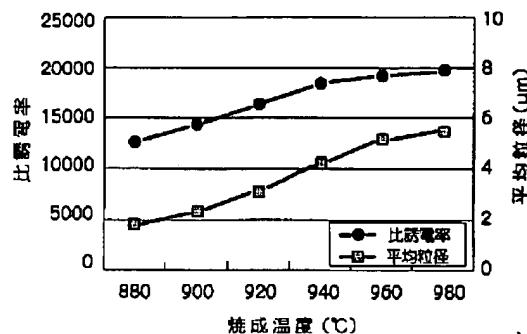
【図10】比較例1における積層セラミックコンデンサの破壊電圧(BDV)の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

※

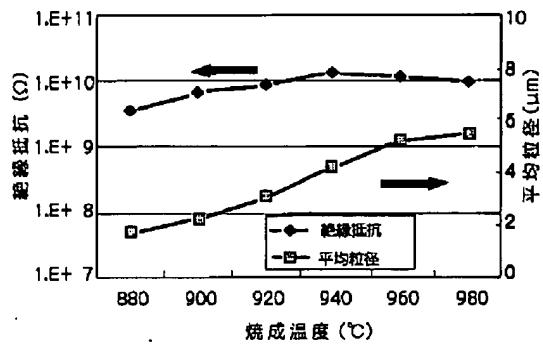
【図1】



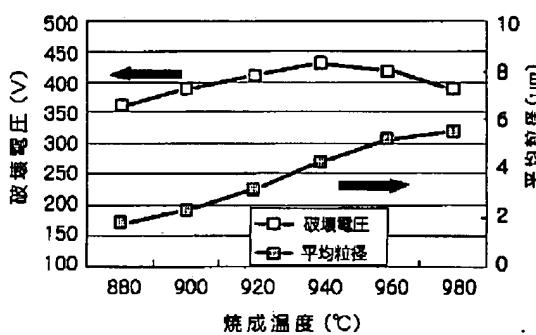
【図2】



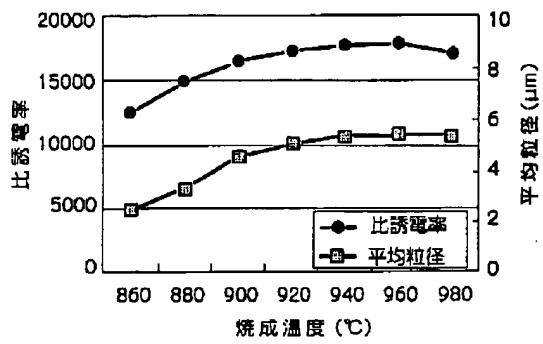
【図3】



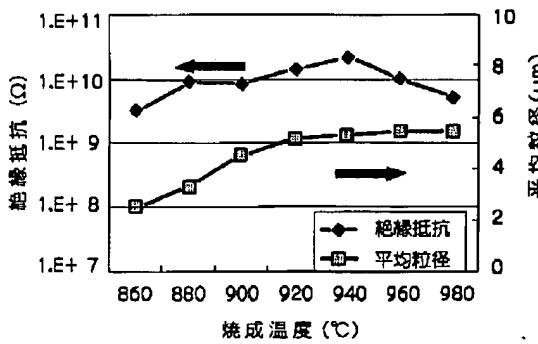
【図4】



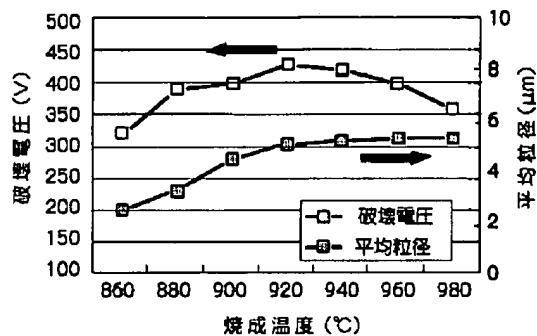
【図5】



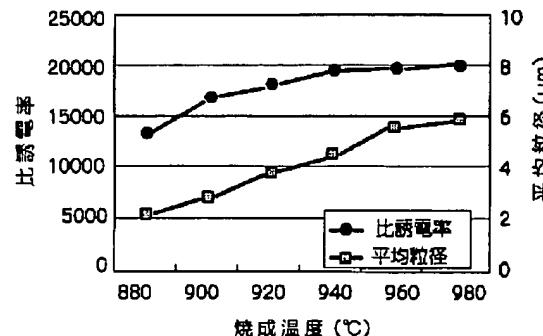
【図6】



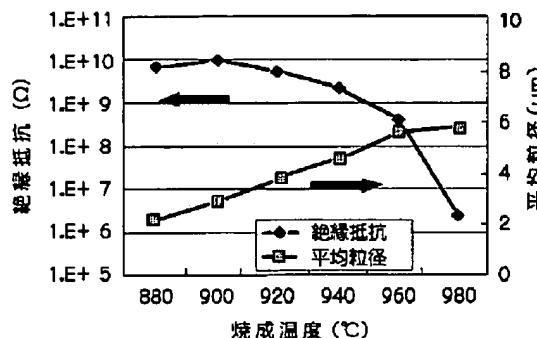
【図7】



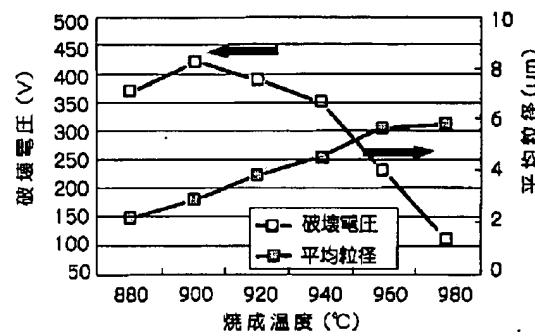
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 堀口 忠彦
兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 兵庫
日本電気株式会社内

(72)発明者 伊藤 伸二
兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 兵庫
日本電気株式会社内